

Doc. 1-1 on ss 16 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Partially esterified copolymer of olefin and acid anhydride - esterified with adduct of olefin oxide or THF, in liq. washing compsn.

Patent Number : DE3837013

International patents classification : C11D-003/37 C08F-008/14 C08L-067/00 C11D-017/08

• Abstract :

DE3837013 A Partially esterified copolymers are used, in amt. of 0.1-20 wt.%, as additives to liq. washing compsns. The copolymers are prep'd. by copolymerising (a) 1 mol of a 4-28C olefin, opt. with up to 20 mols % of a 1-28C alkyl vinyl ether, with (b) 1 mol of a 4-8C ethylenically unsat'd. dicarboxylic acid anhydride, to copolymers with K value 6-100. The copolymers are partially esterified with conversion prods. from (A) 1 mol of 1-30C. alcohol, 8-22C fatty acid, 1-12C alkylphenol and/or 2-30C amine, with (B) 2-50 mols of a 2-4C olefin oxide or THF, and hydrolysis of the anhydride gps. of the copolymer to COOH gps. More than 5-50% of the COOH gps. of the copolymer are esterified. Salts of the partially esterified copolymers can be used.

ADVANTAGE - A stable washing compsn. with better prim. and sec. washing effect is obt'd. The liq. compsn. is easily measured, and has good fat and oil solubilisation at low temp. (10pp Dwg.No.0/0)

EP-367049 B The use of a partially esterified copolymer obtainable by copolymerising (a) one or more C4-C28-olefins or a mixture of one or more C4-C28-olefins with up to 20 mol% of a C1-C28-alkyl vinyl ether and (b) an ethylenically unsaturated dicarboxylic anhydride of from 4 to 8 carbons atoms in a molar ratio of 1:1 to give a copolymer having a K value of from 6 to 100 (determined by the method of H. Fikentscher in tetrahydrofuran at 25 deg.C and a polymer concentration of 1% by weight) and subsequent partial esterification of the copolymer with a reaction product of (A) a C1-C30-alcohol, a C8-C22 fatty acid, a C1-C12-alkylphenol, a secondary C2-C30-amine or a mixture thereof with (B) one or more C2-C4-alkylene oxides or tetrahydrofuran in a molar ratio of (A):(B) of from 1:2 to 1:50 and hydrolysis of the anhydride groups of the copolymer to carboxyl groups, the partial esterification of the copolymer being carried on until more than 5-50% of the carboxyl groups of the copolymer have been esterified, or a salt thereof, as a liquid detergent additament in an amount of from 0.1 to 20% by weight. (Dwg.0/0)

US5008032 A Liq. alkaline detergent formulation contains (a) wt% of 1 or more anionic and/or nonionic surfactant(s); 10-500.1-20 wt% of partially esterified copolymer; and (c) water. Cpd. (b) is obt'd. by copolymerisation of (i) 1 or more (4-28C) olefin and 0-20 mol% of (1-28C) alkyl vinyl ether, and (ii) ethylenically-unsat'd. (4-8C) dicarboxylic anhydride in mol. ratio 1:1 to form prod. of K value 6-100 (in THF at 25 deg C in concn. 1 wt%). Copolymer obt'd. is partially esterified with a reaction prod. of (iii) (1-30C) alcohol, (8-22C) fatty acid, (1-12C) alkyl phenol, and/or (2-30C) sec. amine, with (iv) 1 or more (2-4C) alkylene oxide or THF, in mol. ratio 1:2-50, and hydrolysis of anhydride gps. to carboxyl until more than 9% of carboxyl gps. of copolymer have converted. ADVANTAGE - Has improved prim. end sec. detergency with mutually-compatible components which do not separate even as prolonged storage.

(8pp)

• Publication data :

Patent Family : DE3837013 A 19900503 DW1990-19 10p * AP:
1988DE-3837013 19881031

EP-367049 B1 19940202 DW1994-05 C11D-003/37 Ger 15p AP:
1989EP-0119547 19891021 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI

NL SE
KR9701226 B1 19970204 DW1999-33 C11D-003/37 AP:

1989KR-0015678 19891031
DE58906888 G 19940317 DW1994-12 C11D-003/37 FD: Based

on EP-367049 AP: 1989DE-5006888 19891021; 1989EP-0119547
19891021

ES2048810 T3 19940401 DW1994-17 C11D-003/37 FD: Based
on EP-367049 AP: 1989EP-0119547 19891021

US5008032 A 19910416 DW1991-18 8p AP: 1989US-
0417474 19891005

CA2000731 A 19900430 DW1990-26

AU8943840 A 19900503 DW1990-24

EP-367049 A 19900509 DW1990-19 AP: 1989EP-0119547

19891021 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

JP02170897 A 19900702 DW1990-32 AP: 1989JP-0273903

19891023

JP2636938 B2 19970806 DW1997-36 C11D-003/37 9p FD:

Previous Publ. JP2170897 AP: 1989JP-0273903 19891023

Priority n° : 1988DE-3837013 19881031

Covered countries : 16

Publications count : 11

Cited patents : DE3514878; EP-306992; GB1068554;

GB1126479; GB2164339 A3...9045; NoSR.Pub

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (BADI) BASF AG
(DIES) DIESSEL P

Inventor(s) : DENZINGER W; DIESSEL P; HARTMANN H;
PERNER J; RAUBENHEIM HJ; RAUBENHEIMER H

• Accession codes :

Accession N° : 1990-140570 [19]

Sec. Acc. n° CPI : C1990-061736

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A04-F05 A04-G01D

A10-E07 A10-E09 A12-W12A D11-A01A1

Derwent Classes : A18 A97 D25

• Update codes :

Basic update code :1990-19

Equiv. update code :1990-19; 1990-24;

1990-26; 1990-32; 1991-18; 1994-05; 1994-

12; 1994-17; 1997-36; 1999-33

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Eur päisch s Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 367 049 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑨ Veröffentlichungstag der Patentschrift: 02.02.94

⑤① Int. Cl. 5: **C11D 3/37, C08F 8/14**

②① Anmeldenummer: 89119547.1

②② Anmeldetag: 21.10.89

⑤④ Verwendung von partiell veresterten Copolymerisaten in Flüssigwaschmitteln.

③① Priorität: 31.10.88 DE 3837013

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.05.90 Patentblatt 90/19

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
02.02.94 Patentblatt 94/05

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 306 992
DE-A- 3 514 878
GB-A- 1 068 554
GB-A- 1 126 479
GB-A- 2 164 339

⑦③ Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: **Diesel, Paul**
Asternstrasse 16
D-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: **Perner, Johannes, Dr.**
Ginsterweg 4
D-6730 Neustadt(DE)
Erfinder: **Denzinger, Walter**
Wormser Landstrasse 65
D-6720 Speyer(DE)
Erfinder: **Hartmann, Heinrich, Dr.**
Weinheimer Strasse 46
D-6703 Limburgerhof(DE)
Erfinder: **Raubenheimer, Hans-Jürgen**
Benzstrasse 6
D-6834 Ketsch(DE)

EP 0 367 049 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Aus der EP-PS 0 116 930 sind wasserlösliche Copolymerisate aus 40 bis 90 Gew.% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 5 C-Atomen und 60 bis 10 Gew.% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen und/oder ihrer entsprechenden Dicarbonsäureanhydride bekannt, bei denen 2 bis 60 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydride, mit alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen oder C₁- bis C₁₂-Alkylphenolen verestert sind. Die partiell veresterten Copolymerisate und ihre wasserlöslichen Salze werden u.a. in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.% auch in flüssigen Waschmittelformulierungen verwendet. Wie aus dieser Literaturstelle bekannt ist, ist die Verträglichkeit der partiell veresterten Copolymerisate aus mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure und mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure deutlich günstiger als bei den nichtveresterten Produkten, so daß es weniger zu Phasentrennungen kommt. Die partiell veresterten Copolymerisate der beschriebenen Art sind jedoch nicht hydrolysestabil, so daß sie in Flüssigwaschmittelformulierungen hydrolysieren. Dadurch treten Inhomogenitäten auf, die sogar soweit gehen können, daß es zur Phasentrennung des Flüssigwaschmittels kommt.

Aus der EP-A-0 237 075 sind Flüssigwaschmittel bekannt, die mindestens ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel in einer Menge von 5 bis 25 Gew.%, 2 bis 25 Gew.% eines Builders, etwa 1 bis 10 Gew.% C₄- bis C₃₀- α -Olefin-Maleinsäureanhydridcopolymerisate und, zur Ergänzung auf 100 Gew.%, Wasser enthalten. Diese Flüssigwaschmittel stellen zwar zunächst klare Lösungen dar, sie entmischen sich jedoch relativ schnell bei der Lagerung.

Aus der US-PS 3 328 309 sind flüssige alkalische Waschmittelformulierungen bekannt, die neben Wasser und Detergenzien als Stabilisator 0,1 bis 5 %, bezogen auf die gesamte Formulierung, eines hydrolysierten Copolymerisats aus einem α,β -ungesättigten Carbonsäureanhydrid mit einem Vinylester, Vinylether oder einem α -Olefin in partiell veresteter Form enthalten. Als Alkoholkomponente zur Veresterung kommen u.a. auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid an Alkylphenole in Betracht. Lediglich 0,01 bis 5 % der Carboxylgruppen des Copolymerisates liegen als Estergruppierungen vor. Diese Flüssigwaschmittel enthalten zwar Komponenten, die miteinander verträglich sind, d.h. sie bleiben in Lösung ohne zu separieren oder einzutrüben, jedoch ist die Primärwaschwirkung dieser Flüssigwaschmittelformulierung noch verbesserungsbedürftig.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polymerisate zur Herstellung von stabilen Flüssigwaschmittelformulierungen zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den Flüssigwaschmittelformulierungen des Standes der Technik eine verbesserte Primär- und Sekundärwaschwirkung aufweisen. Unter stabiler Flüssigwaschmittelformulierung soll im vorliegenden Zusammenhang die Tatsache verstanden werden, daß die einzelnen Komponenten der Formulierung miteinander verträglich sind und sich auch nach längerer Lagerung nicht entmischen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von partiell veresterten Copolymerisaten, die erhältlich sind durch Copolymerisieren von

- (a) mindestens einem C₄- bis C₂₈-Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C₄- bis C₂₈-Olefin mit bis zu 20 Mol% C₁- bis C₂₈-Alkylvinylethern und
 - (b) ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 8 C-Atomen
- im Molverhältnis 1:1 zu Copolymerisaten mit K-Werten von 6 bis 100 (bestimmt nach H. Fikentscher in Tetrahydrofuran bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.%) und anschließende partielle Veresterung der Copolymerisate mit Umsetzungsprodukten von
- (A) C₁- bis C₃₀-Alkoholen, C₈- bis C₂₂-Fettsäuren, C₁- bis C₁₂-Alkylphenolen, sekundären C₂- bis C₃₀-Aminen oder deren Mischungen mit
 - (B) mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran
- im Molverhältnis (A):(B) von 1:2 bis 50 und Hydrolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate zu Carboxylgruppen, wobei die partielle Veresterung der Copolymerisate so weit geführt wird, daß mehr als 5 bis 50 % der Carboxylgruppen der Copolymerisate verestert sind, oder von Salzen dieser partiell veresterten Copolymerisate,
- als Zusatz zu Flüssigwaschmitteln in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.%.

Die Flüssigwaschmittel, die die erfindungsgemäß zu verwendenden partiell veresterten Copolymerisate enthalten, ergeben in Mischung mit wässrig alkalischen Lösungen von anionischen und/oder nichtionischen Tensiden klare wässrige Lösungen, die lagerstabil sind. Diese Formulierungen weisen gegenüber vergleichbaren Flüssigwaschmitteln des Standes der Technik eine erhöhte Primär- und Sekundärwaschwirkung auf.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden partiell veresterten Copolymerisate werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst

(a) mindestens ein C_4 - bis C_{28} -Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C_4 - bis C_{28} -Olefin mit bis zu 20 Mol% C_1 - bis C_4 -Alkylvinylethern und

(b) ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 8 C-Atomen

im Molverhältnis 1:1 copolymerisiert. Als Komponente (a) kommen beispielsweise Isobutylen, Octen, Decen, Dodecen, Tetradecen, Hexadecen, Heptadecen, Octadecen und Mischungen der genannten Olefine in Betracht. Von den genannten Olefinen kommen nicht nur die Olefine mit endständiger Doppelbindung in Betracht, sondern auch Isomere. Vorzugsweise setzt man als Komponente (a) verzweigte C_6 - bis C_{18} -Olefine oder deren Gemische ein. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Mischungen aus 2,4,4'-Trimethylpenten-1 und 2,4,4'-Trimethylpenten-2 als Komponente (a) der Copolymerisate.

Die genannten isomeren Trimethylpentene können in jedem beliebigen Verhältnis bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zur Anwendung gelangende Mischungen dieser Olefine enthalten 35 bis 45 Mol% 2,4,4'-Trimethylpenten-1 und 5 bis 15 Mol% 2,4,4'-Trimethylpenten-2. Terpolymere, die Trimethylpentene mit Maleinsäureanhydrid einpolymerisiert enthalten, sind beispielsweise aus der EP-PS 9 169 und der EP-PS 9 170 bekannt. Die genannten Olefine mit 4 bis 28 Kohlenstoffatomen können gegebenenfalls auch in Mischung mit C_1 - bis C_{28} -Alkylvinylethern, z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, n-Propylvinylether oder Isobutylvinylether copolymerisiert werden. Der Anteil der Alkylvinylether in der Mischung mit mindestens einem der in Betracht kommenden Olefine beträgt dabei bis zu 20 Mol%. Beispielsweise kann man als Komponente (a) Mischungen aus 80 Mol% Diisobutylen und 20 Mol% Methylvinylether einsetzen.

Als Komponente (b) zur Herstellung der Copolymerisate eignen sich monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 8 C-Atomen, z.B. Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Methylenmalonsäureanhydrid. Von den genannten Anhydriden werden Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid bevorzugt eingesetzt, wobei Maleinsäureanhydrid in der Praxis von besonderer Bedeutung ist. Bei der Copolymerisation der Monomeren gemäß (a) und (b) entstehen alternierende Copolymerisate, die die genannten Monomeren im Molverhältnis 1:1 einpolymerisiert enthalten. Die K-Werte der Copolymerisate betragen 6 bis 100, vorzugsweise 8 bis 40 (gemessen nach H. Fikentscher bei 25 °C in Tetrahydrofuran und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.%). Die Copolymerisation der Monomeren (a) und (b) wird nach bekannten Verfahren durchgeführt, z.B. in polaren, gegenüber den Säureanhydriden inerten Lösemitteln, wie Aceton, Tetrahydrofuran oder Dioxan als Lösungspolymerisation, in Toluol, Xylol oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen in Form einer Fällungspolymerisation oder auch durch Masscopolymerisation der Komponenten (a) und (b), wobei es vorteilhaft ist, einen Überschuß an Monomeren der Komponente (a) als Verdünnungsmedium zu wählen. Die Polymerisation wird bei allen Verfahren mit Hilfe von Polymerisationsinitiatoren ausgelöst. Als Polymerisationsinitiatoren kommen dabei sämtliche in Radikale zerfallende Verbindungen in Betracht, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Redoxinitiatoren und Azoverbindungen. Die so erhältlichen Copolymerisate werden anschließend partiell verestert und hydrolysiert, so daß die Anhydridgruppen in Carboxylgruppen umgewandelt werden. Es ist auch möglich, die Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisate zunächst zu hydrolysieren, daß sämtliche Anhydridgruppen als Carboxylgruppen vorliegen und dann die Veresterung nach bekannten Methoden durchzuführen. Bevorzugt ist jedoch eine Arbeitsweise, bei der man zunächst die Carbonsäureanhydridgruppen des Copolymerisates partiell mit den Umsetzungsprodukten von (A) und (B) verestert.

Geeignete Verbindungen (A) sind C_1 - bis C_{30} -Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Pentanol, Cyclohexanol, n-Hexanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol, Decanol, Dodecanol und Stearylalkohol. Besondere technische Bedeutung haben die nach dem Oxoverfahren hergestellten Alkohole, z.B. C_{10} -Alkohole, C_{13} -Alkohole und C_{13}/C_{15} -Alkohole oder auch native Alkohole, wie z.B. C_{16}/C_{18} -Talgfettalkohole. Bei diesen nach dem Oxoverfahren hergestellten Alkohole und den nativen Alkoholen handelt es sich in aller Regel um Mischungen mehrerer Alkohole.

Geeignete Verbindungen (A) sind außerdem C_8 - bis C_{22} -Fettsäuren, z.B. Stearinsäure, Palmitinsäure, Cocosfettsäure, Talgfettsäure, Laurinsäure und Behensäure. Als Komponente (A) kommen außerdem C_1 - bis C_{12} -Alkylphenole in Betracht, z.B. n-Decylphenol, n-Nonylphenol, Isononylphenol, n-Octylphenol, Isobutylphenol und Methylphenol. Als Komponente (A) werden ferner sekundäre C_2 - bis C_{30} -Amine eingesetzt, z.B. Dimethylamin, Di-n-butylamin, Di-n-octylamin und Di-stearylamin. Vorzugsweise verwendet man sekundäre C_8 - bis C_{18} -Fettamine. Bevorzugt als Komponente (A) werden C_1 - bis C_{30} -Alkohole oder sek.- C_2 - bis C_{18} -Amine eingesetzt.

Als Komponente (B) eignen sich C_2 - bis C_4 -Alkylenoxide, z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, n-Butylenoxid und Isobutylenoxid. Außerdem kommt Tetrahydrofuran als Komponente (B) in Betracht. Bevorzugt zum Einsatz gelangende Verbindungen (B) sind Ethylenoxid und Propylenoxid. Ethylenoxid und Propylenoxid können entweder allein an die unter (A) angegebenen Verbindungen angelagert werden oder in Form eines Mischgases unter Bildung von statistisch aufgebauten Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten enthaltenden

Addukten oder auch in der Weise, daß man an die unter (A) genannten Verbindungen zunächst Ethylenoxid und danach Propylenoxid anlagert oder die Reihenfolge umkehrt oder auch zunächst Ethylenoxid, dann Propylenoxid und wiederum Ethylenoxid an die Verbindungen (A) anlagert, so daß Blockcopolymerisate entstehen. Verfahren zur Alkoxylierung der Verbindungen (A) gehören zum Stand der Technik.

- 5 Die Verbindungen (A) werden mit den Verbindungen (B) in einem Molverhältnis von (A) zu (B) von 1:2 bis 50, vorzugsweise 1:3 bis 12 umgesetzt. Bei dieser Reaktion entstehen in allen Fällen Umsetzungsprodukte, bei denen mindestens eine Endgruppe eine OH-Gruppe ist. Die so hergestellten Umsetzungsprodukte aus (A) und (B) werden mit den oben beschriebenen Copolymerisaten aus den Monomeren (a) und (b) zur Reaktion gebracht, wobei partiell veresterte Copolymerisate entstehen. Diese Umsetzung kann in 10 Gegenwart von gegenüber Carbonsäureanhydridgruppen inerten Lösemitteln, z.B. Aceton oder Tetrahydrofuran, durchgeführt werden und wird vorzugsweise in Masse durchgeführt, d.h. die Olefin-Dicarbonsäureanhydridgruppen enthaltenden Copolymerisate werden direkt mit den Umsetzungsprodukten von (A) und (B) zur Reaktion gebracht. Die Mengen werden dabei so gewählt, daß nur eine partielle Veresterung der Anhydridgruppen eintritt. Bezogen auf das hydrolysierte partiell veresterte Polymerisat sind mehr als 5, z.B. 15 5,5 bis 50, vorzugsweise 9 bis 30 % der Carboxylgruppen verestert. Die Veresterung selbst wird in aller Regel bei höheren Temperaturen, z.B. 50 bis 200, vorzugsweise 80 bis 150 °C in Gegenwart üblicher Veresterungskatalysatoren vorgenommen. Besonders geeignet als Katalysator ist p-Toluolsulfonsäure. Die Veresterungsreaktion ist nach etwa 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Stunden beendet. Lösemittel für die Veresterungsreaktion, sofern sie überhaupt eingesetzt werden, sind alle diejenigen organischen Flüssigkeiten, die gegenüber den Anhydridgruppen inert sind und die sowohl die Ausgangsstoffe als auch die partiell 20 veresterten Copolymerisate lösen oder quellen, z.B. Toluol, Xylol, Ethylenbenzol, aliphatische Kohlenwasserstoffe und Ketone, wie Aceton und Methylketon. Nach der partiellen Veresterung werden die Lösemittel - sofern sie verwendet werden - aus dem Reaktionsgemisch entfernt, z.B. durch Abdestillieren und die verbleibenden partiell veresterten Copolymerisate in Wasser unter Zusatz von Alkalien gelöst. Hierbei werden die noch in Copolymerisaten vorhandenen Anhydridgruppen hydrolysiert. Geeignete Alkalien sind 25 beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Amine und Alkanolamine.

Der pH-Wert der so erhaltenen wäßrigen partiell veresterten Copolymerisat-Lösungen beträgt 4 bis 10 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 6 bis 8.

- Die erfindungsgemäß zu verwendenden partiell veresterten Copolymerisate sind beispielsweise auch 30 dadurch erhältlich, daß man Mono- und Diester, die sich von C₁- bis C₃-Alkoholen ableiten, der monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren (Komponente (b)) mit den oben beschriebenen Umsetzungsprodukten von (A) und (B) partiell umestert und die umgeesterten Produkte dann mit mindestens einem C₄- bis C₂₈-Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C₄- bis C₂₈-Olefin mit bis zu 20 Mol% C₁- bis C₄-Alkylvinylethern copolymerisiert. Die Reaktion der Mono- und Diester der monoethylenisch ungesättigten 35 Dicarbonsäuren mit den Umsetzungsprodukten aus (A) und (B) wird nur bis zu einem Maße vorgenommen, das mindestens 5 bis 50 % der Estergruppen, die sich von einem C₁- bis C₃-Alkohol ableiten, reagieren. Nach der Copolymerisation erfolgt die Umsetzung mit Alkali, Ammoniak und/oder Alkanolaminen zu den wasserlöslichen Salzen, wobei mindestens eine teilweise Hydrolyse der Ausgangsmo- oder Diester von C₁- bis C₃-Alkoholen eintritt. Die partielle Veresterung von Anhydridgruppen enthaltenden alternierenden 40 Copolymerisaten aus (a) und (b) mit den Umsetzungsprodukten von (A) und (B) ist jedoch in jedem Falle bevorzugt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate sind auch erhältlich durch Copolymerisieren von

- (a) mindestens einem C₄- bis C₂₈-Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C₄- bis C₂₈-Olefin mit 45 bis zu 20 Mol% C₁- bis C₂₈-Alkylvinylethern und
(b) den Reaktionsprodukten aus (b1) ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 8 C-Atomen und (b2) den Umsetzungsprodukten aus
(A) C₁- bis C₃₀-Alkoholen, C₈- bis C₂₂-Fettsäuren, C₁- bis C₁₂-Alkylphenolen oder sekundären C₂- bis C₃₀-Aminen mit
50 (B) mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran
im Molverhältnis (A):(B) von 1:2 bis 50, so daß mehr als 5 bis 50 % der Anhydridgruppen verestert sind, im Molverhältnis (a):(b) von 1:1 zu Copolymerisaten mit K-Werten von 6 bis 100 und Hydrolyse der nicht umgesetzten Anhydridgruppen der Copolymerisate zu Carboxylgruppen oder deren Salze.

- Die erfindungsgemäß zu verwendenden partiell veresterten Copolymerisate können in Form der freien 55 Säuren und in partiell oder vollständig neutralisierter Form vorliegen und jeweils in einer dieser Formen zu Flüssigwaschmitteln zugegeben werden. Die flüssigen Waschmittelformulierungen, die die oben beschriebenen partiell veresterten Copolymerisate in einer Menge von 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.%, enthalten, sind meist alkalisch eingestellt und weisen als weiteren wesentlichen Bestandteil mindestens ein

anionisches Tensid, ein nichtionisches Tensid oder deren Mischungen und Wasser auf. Es handelt sich hierbei um klare wäßrige Lösungen. Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Natriumalkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettalkoholpolyglykoethersulfate. Einzelne Verbindungen dieser Art sind beispielsweise C₈- bis C₁₂-Alkylbenzolsulfonate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfonate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfate, C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfosuccinate und sulfatierte ethoxylierte C₁₂- bis C₁₆-Alkanole. Als anionische Tenside eignen sich außerdem sulfatierte Fettsäurealkanolamine, Fettsäuremonoglyceride oder Umsetzungsprodukte von 1 bis 4 Mol Ethylenoxid mit primären oder sekundären Fettalkolen oder Alkylphenolen. Weitere geeignete anionische Tenside sind Fettsäureester bzw. Fettsäureamide von Hydroxy- oder Aminocarbonsäuren bzw. -sulfonsäuren, wie beispielsweise die Fettsäuresarkoside, -glykolate, -lactate, -tauride oder -isothionate. Die anionischen Tenside können in Form der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin oder andere substituierter Amine vorliegen. Zu den anionischen Tensiden gehören auch die üblichen Seifen, d.h. die Alkalisalze der natürlichen Fettsäuren.

Als nichtionische Tenside (Nonionics) sind z.B. Anlagerungsprodukte von 3 bis 40, vorzugsweise 4 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkylsulfonamid verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 5 bis 16 Mol Ethylenoxid an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol oder an synthetische Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 bis 14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykoether mit 1 bis 4 Ethylenglykoetherresten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykoethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykoether, Alkylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykole mit 1 bis 10 C-Atomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykoetherkette als hydrophober Rest fungiert.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar.

Das Schaumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern. Eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze von nichttensidartigen organischen Substanzen erreichen.

Die flüssigen, wäßrigen Waschmittel enthalten 10 bis 50 Gew.% an Tensiden. Sie können dabei ein anionisches oder nichtionisches Tensid in der angegebenen Menge enthalten. Es ist jedoch auch möglich, Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden einzusetzen. In einem solchen Fall wählt man den Gehalt an anionischen Tensiden im Flüssigwaschmittel von 10 bis 30 Gew.% und den Gehalt an nichtionischen Tensiden im Flüssigwaschmittel von 5 bis 20 Gew.%, bezogen auf die gesamte Waschmittelformulierung.

Die Flüssigwaschmittel enthalten als wesentliche Komponente die gemäß Erfindung zu verwendenden partiell veresterten Copolymerisate in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.% sowie Wasser in Mengen von 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.%.

Die Flüssigwaschmittel können außerdem zur Modifizierung gegebenenfalls noch weitere Stoffe enthalten. Hierzu gehören beispielsweise Alkohole, wie Ethanol, n-Propanol und Isopropanol. Diese Stoffe werden, falls sie zur Anwendung gelangen, in Mengen von 3 bis 8 Gew.%, bezogen auf die gesamte Waschmittelformulierung, verwendet. Außerdem können die Flüssigwaschmittel gegebenenfalls Hydrotrope enthalten. Hierunter werden Verbindungen verstanden wie 1,2-Propandiol, Cumolsulfonat und Toluolsulfonat. Falls derartige Verbindungen zur Modifizierung der Flüssigwaschmittel eingesetzt werden, beträgt ihre Menge, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flüssigwaschmittels, 2 bis 5 Gew.%. In vielen Fällen hat sich zur Modifizierung auch ein Zusatz von Komplexbildnern als vorteilhaft erwiesen. Komplexbildner sind beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriacetat und Isoserindiessigsäure. Die Komplexbildner werden in Mengen von 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Flüssigwaschmittel, eingesetzt. Die Flüssigwaschmittel können außerdem Zitrone, Di- oder Triethanolamin, Trübungsmittel, optische Aufheller, Enzyme, Parfümöle und Farbstoffe enthalten. Diese Stoffe sind, falls sie zur Modifizierung der Flüssigwaschmittel verwendet werden, in Mengen bis zu 5 Gew.% anwesend. Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel sind vorzugsweise phosphatfrei. Sie können jedoch auch Phosphate enthalten, z.B. Pentanatriumtriphosphat und/oder Tetrakaliumpyrophosphat. Falls Phosphate eingesetzt werden, beträgt der Anteil der Phosphate an der Gesamtformulierung des Flüssigwaschmittels 10 bis 25 Gew.%.

Die oben beschriebenen Flüssigwaschmittel haben gegenüber den pulverförmigen Waschmitteln den Vorteil, daß sie leicht dosierbar sind und bei niedrigeren Waschttemperaturen ein sehr gutes Fett- und Öllösevermögen bei fettverschmutzter Wäsche aufweisen. Flüssigwaschmittel enthalten hohe Anteile an Waschkativsubstanzen, die die Schmutzentfernung aus dem Textilgewebe bereits bei Waschttemperaturen von 40 bis 60°C bewirken. Die dispergierenden Eigenschaften von Polymerisaten konnten bisher nicht in

wässrigen flüssigen Waschmitteln genutzt werden, weil in Folge hoher Elektrolytkonzentrationen in den Waschmitteln mit den Polymeren keine stabilen Lösungen erhalten werden konnten. Mit den erfindungsgemäß zu verwendenden partiell veresterten Copolymerisaten ist es nunmehr möglich, stabile wässrige Lösungen von Flüssigwaschmitteln herzustellen und die Wascheigenschaften von Flüssigwaschmitteln deutlich zu verbessern. Die Wirksamkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden partiell veresterten Copolymerisate in Flüssigwaschmitteln wird in den Beispielen mit Hilfe der Stabilität der Flüssigwaschmittel sowie der Primär- und Sekundärwaschwirkung dieser Waschmittel demonstriert. Unter Primärwaschwirkung versteht man die eigentliche Schmutzentfernung vom Textilmaterial. Als Grad für die Schmutzentfernung wird dabei der Unterschied im Weißgrad zwischen dem ungewaschenen und dem gewaschenen Textilmaterial nach einer Wäsche bestimmt. Als textiles Testmaterial verwendet man Baumwoll-, Baumwoll/Polyester- und Polyester-Gewebe mit Standardanschmutzung. Nach jeder Wäsche wird der Weißgrad des Gewebes in % Remission in einem Elrephophotometer der Fa. Zeiss bestimmt.

Unter Sekundärwaschwirkung werden die Effekte verstanden, die durch die Wiederanlagerung des vom Gewebe abgelösten Schmutzes auf das Gewebe in der Waschlösung zustande kommen. Die Sekundärwaschwirkung kann erst nach mehreren Wäschen, z.B. 3, 5, 10 oder sogar erst 20 Wäschen sichtbar werden, die sich in einer zunehmenden Vergrauung (Redeposition) bemerkbar macht, d.h. Ansammlung von Schmutz aus der Waschlösung auf dem Gewebe. Zur Bestimmung der Vergrauungsneigung wäscht man Standardschmutzgewebe zusammen mit weißem Testgewebe mehrfach und erneuert das Schmutzgewebe nach jeder Wäsche. Der von dem Schmutzgewebe abgelöste Schmutz, der während der Wäsche auf das weiße Testgewebe aufzieht, bewirkt dabei einen Abfall im Weißgrad, der gemessen wird. Die erfindungsgemäß in Flüssigwaschmitteln zu verwendenden partiell veresterten Copolymerisate oder deren wasserlösliche Salze können auch zur Formulierung von pulverförmigen Waschmitteln eingesetzt werden.

Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gewichtsprozent. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) bestimmt. Die K-Werte der Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisate wurden in Tetrahydrofuran bei einer Temperatur von 25 °C und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.% bestimmt. Die K-Werte der hydrolysierten Copolymerisate wurden in wässriger Lösung bei 25 °C, einem pH-Wert von 7,5 und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.% gemessen.

Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden partiell veresterten Copolymerisate

Copolymerisat 1

In einem mit Rührer, Thermometer, Kühler, Stickstoffeinlaß und Stickstoffauslaß sowie zu Dosiervorrichtungen versehenen Polymerisationsreaktor werden 550 g n-Dodecen und 98 g Maleinsäureanhydrid vorgelegt und in einem schwachen Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt. Sobald die Temperatur von 100 °C erreicht ist, gibt man innerhalb von 3 Stunden eine Lösung von 5 g tert.-Butylethylhexanoat in 34 g Dodecen zu und erhitzt das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden nach Zugabe des Initiators auf eine Temperatur von 100 °C. Man erhält eine klare Lösung eines Copolymerisates in Dodecen. Das nichtumgesetzte Dodecen wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält 266 g eines Copolymerisats aus n-Dodecen und Maleinsäureanhydrid von K-Wert 10,7.

266 g des bei der Copolymerisation erhaltenen Produkts werden mit 104,4 g des Anlagerungsprodukts von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₁₃/C₁₅-Oxoalkohols in Gegenwart von, 0, 275 g eines p-Toluolsulfonsäure innerhalb von 4 Stunden bei 150 °C umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird danach auf eine Temperatur von 100 °C abgekühlt und durch gleichzeitige Zugabe von 250 g Wasser und 83 g 50 %iger wässriger Kalilauge zu einer wässrigen Lösung verarbeitet. Nach Zugabe des Wassers und der Kalilauge wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 55 bis 60 °C gerührt. Es entsteht dabei eine hellbraune viskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 56,2 %. Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 7,3. Der K-Wert des gelösten Copolymerisats beträgt 27,9. 10 % der Carboxylgruppen wurden bei der Reaktion verestert.

Copolymerisat 2

In dem obenbeschriebenen Polymerisationsreaktor, der auch für das Arbeiten unter erhöhtem Druck ausgelegt ist, werden 980 g Maleinsäureanhydrid, 1440 g Xylol und 14 g Polyvinylethylether vom K-Wert 50 (bestimmt an 1 %igen Lösungen in Cyclohexanon) vorgelegt. Der Reaktor wird dann dicht verschlossen und 10 bar Stickstoff aufgepreßt. Unmittelbar danach wird der Reaktor entspannt. Das Aufpressen von Stickstoff wird noch zweimal wiederholt. Danach erhitzt man den Reaktorinhalt auf eine Temperatur von 140 °C und

dosiert innerhalb von 3 Stunden 600 g Isobuten und innerhalb von 4 Stunden nach Erreichen der Temperatur von 140 °C eine Lösung von 46 g tert.-Butylperethylhexanoat und 31 g Di-tert.-butylperoxid in 100 g Xylol zu und erhitzt das Reaktionsgemisch nach Beendigung der Initiatorzugabe noch 1 Stunde auf 140 °C. Während der Reaktion stellte sich ein maximaler Druck von 8 bar ein. Nach Abschluß der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch vorsichtig entspannt und das als Lösemittel verwendete Xylol abdestilliert. Danach entleert man die 150 °C heiße Schmelze auf ein Blech, auf dem sie zu einem braunen, spröden Harz erstarrt, das einen K-Wert von 9,7 aufweist.

308 g des so hergestellten Copolymerisats aus Isobuten und Maleinsäureanhydrid werden dann mit 208,8 g des Umsetzungsprodukts von 7 Mol Ethylenoxid mit einem Mol eines C₁₃/C₁₅-Oxoalkohols in Gegenwart von 0,31 g p-Toluolsulfonsäure bei 150 °C innerhalb von 4 Stunden unter Rühren partiell verestert. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 100 °C abgekühlt und durch Zugabe von 375 g Wasser und 185 g einer 50 %igen wäßrigen Kalilauge und anschließendem 2-stündigem Rühren bei 50 bis 60 °C gelöst. Es entsteht eine braune viskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 43,8 %. Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 7,1. Der K-Wert des partiell veresterten Copolymerisats beträgt 28,9. 10 % der Carboxylgruppen wurden verestert.

Copolymerisat 3

In dem in Beispiel 1 beschriebenen Reaktor werden 1507,3 g Diisobuten (Isomerengemisch aus 80 % Trimethylpenten-1 und 20 % Trimethylpenten-2), 630 g Maleinsäureanhydrid und 5,4 g Polyvinylethylether vom K-Wert 50 (gemessen in 1 %iger Lösung in Cyclohexanon) vorgelegt und bis zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 2 Stunden fügt man die Hälfte einer Lösung von 30 g tert.-Butylperethylhexanoat in 100 Teilen Diisobuten zu und dosiert anschließend die andere Hälfte dieser Lösung innerhalb von 1 Stunde. Nach der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Danach filtriert man die feinkörnige Suspension des Copolymeren ab und trocknet sie in einem Rotationsverdampfer bei 60 °C unter einem Druck von 20 mbar. Man erhält 1350 g eines feinen weißen Pulvers, das einen K-Wert von 36 hat.

420 g des so hergestellten Maleinsäureanhydrid einpolymerisiert enthaltenden Copolymeren werden mit 159,6 g eines Anlagerungsprodukts umgesetzt, das durch Reaktion von 5 Mol Propylenoxid und danach anschließend 2,5 Mol Ethylenoxid mit einem Mol eines C₁₃/C₁₅-Oxoalkohols erhältlich ist. Bei der partiellen Veresterung setzt man 0,42 g p-Toluolsulfonsäure als Katalysator ein und verwendet 362 g Toluol als Verdünnungsmittel. Dieses Reaktionsgemisch wird 12 Stunden zum Sieden am Rückfluß erhitzt. Danach destilliert man das Toluol ab und erhält 320 g eines hellgelben spröden Harzes, das in einer Lösung von 152 g Kalilauge in 300 g Wasser bei 80 °C gelöst wird. Nach dem vollständigen Auflösen des partiell veresterten Copolymerisats liegt eine hochviskose Lösung vor, die durch Zugabe von Wasser soweit verdünnt wird, daß sie gut rührbar ist. Die so erhaltene klare, schwach gelbliche Lösung hat einen Feststoffgehalt von 27,6 % und einen pH-Wert von 7,1. Der K-Wert des partiell veresterten Copolymerisats beträgt 47,5. 6,5 % der Carboxylgruppen des hydrolysierten Copolymerisates wurden verestert.

Copolymerisate 4 bis 13

Im Beispiel 1 angegebenen Reaktor, der unter Überdruck betrieben wird, werden jeweils 1082 g Diisobutyl (Isomerengemisch aus 80 % Trimethylpenten-1 und 20 % Trimethylpenten-2) und 49 g Maleinsäureanhydrid eingefüllt. Der Reaktor wird dann dicht verschlossen und mit 6 bar Stickstoff abgepreßt. Danach wird der Reaktor entspannt und noch zweimal in der beschriebenen Weise mit 6 bar Stickstoff abgepreßt. Danach wird der Reaktorinhalt unter Rühren auf 160 °C erhitzt. Innerhalb von 2 Stunden dosiert man dann 931 g Maleinsäureanhydrid und innerhalb von 3 Stunden eine Lösung von 63 g Di-tert.-butylperoxid in 150 g Diisobuten zu. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei 160 °C gerührt. Dann destilliert man 246 g nichtpolymerisiertes Diisobuten unter einem Druck von 100 mbar ab. Die so erhältliche klare goldgelbe Schmelze wird auf ein Blech entleert und liegt nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur als sprödes Harz vor, das einen K-Wert von 12,6 hat. 420 g dieses Harzes werden dann mit den jeweils in Tabelle 1 angegebenen Mengen an alkoxylierten Verbindungen, die durch Umsetzung von (A) mit den Alkylenoxiden (B) erhältlich sind, in Gegenwart von 0,8 g p-Toluolsulfonsäure innerhalb von 4 Stunden bei 150 °C umgesetzt. Anschließend werden die Anhydridgruppen des partiell veresterten Copolymerisates hydrolysiert und die freien Säuregruppen neutralisiert, in dem man das Reaktionsprodukt in den in Tabelle 1 jeweils angegebenen Mengen an KOH und Wasser löst. In allen Fällen stehen klare wäßrige Lösungen der Kalisalze der partiell veresterten Copolymerisate.

Tabelle 1

Copolymerisat	Anteil der zu Ester umgesetzten COOH-Gruppen [%]	Alkoxilierte Verbindung erhältlich durch Alkoxilierung von 1 Mol (A) mit ... Mol (B)	H ₂ O [g]	KOH 50% [g]	Fest- stoff- gehalt der wäßrigen Lösung	pH- Wert	K-Wert des End- produkts
4	10	173,6 C ₁₃ /C ₁₅ - Oxo-alkohol 5 EO 1)	380	211	43,8	7,1	15,3
5	10	208,8 C ₁₃ /C ₁₅ - Oxo-alkohol 7 EO	420	218	49,3	7,2	14,8
6	10	261,6 C ₁₃ /C ₁₅ - Oxo-alkohol 10 EO	420	232	54,4	7,2	14,3
7	12,5	261 C ₁₃ /C ₁₅ - Oxo-alkohol 7 EO	300	205	62,2	7,2	14,3
8	25	522 C ₁₃ /C ₁₅ - Oxo-alkohol 7 EO	400	149	59,4	7,6	15,0
9	10,3	228 C ₁₃ - Oxo-alkohol 8 EO	400	223	50,2	7,0	13,8
10	32,5	611 C ₁₀ - Oxo-alkohol 7 EO	800	170	52,5	7,0	12,8
11	10	314,8 Fettamin 12 EO	450	178	40,7	8,4	11,7
12	10	276,8 Methanol 15 EO	430	178	49,0	7,0	12,6
13	10	220 C ₁₂ /C ₁₄ - Oxo-alkohol 8 EO	400	213	53,1	7,1	13,7

1) EO = Ethylenoxid

Beispiel 14

In einem Reaktor gemäß Beispiel 1, der unter Überdruck betrieben werden kann, werden 196 g Maleinsäureanhydrid, 0,42 g p-Toluolsulfosäure und 228 g eines Reaktionsproduktes eines C₁₃-Oxoalkohols mit 8 Mol Ethylenoxid auf 150 °C erhitzt. Nach 4 Stunden bei 150 °C wird der Reaktor dicht verschlossen, dreimal mit 6 bar Stickstoff abgepreßt und 224 g Diisobuten (Isomerengemisch aus 80 % Trimethylpenten-1-

und 20 % Trimethylpenten-2) zugepumpt, wobei sich ein Druck von 8 bar einstellt. Nun wird innerhalb 4 Stunden eine Lösung von 12,5 g Di-tert.-butylperoxid in 50 g Diisobuten zudosiert und anschließend noch 1 Stunde bei 150°C nacherhitzt. Anschließend wird vorsichtig entspannt und danach die letzten Spuren nicht umgesetztes Diisobuten unter Vakuum abdestilliert. Nun wird auf 90°C abgekühlt und innerhalb von 0,5
 5 Stunden 400 g Wasser und 222 g 50 %ige wäßrige Kalilauge zudosiert und 2 Stunden bei 60°C nacherhitzt. Die erhaltene gelbe Lösung besitzt einen Feststoffgehalt von 54,3 %. Der K-Wert des Endproduktes beträgt 15,9.

Anwendungstechnische Beispiele

10

Die obenbeschriebenen Copolymerisate 1 bis 14 wurden in folgender Flüssigwaschmittelformulierung getestet:

Flüssigwaschmittel

15 Formulierung

20 % des Reaktionsproduktes aus 1 Mol C₁₃/C₁₅-Oxoalkohol und 7 Mol Ethylenoxid

10 % Natriumdodecylbenzolsulfonat, 50 %ige in Wasser

10 % Cocosfettsäure

20 5 % Triethanolamin

6 % Copolymer (ber. 100 %)

Rest auf 100 % Wasser

Zum Vergleich mit dem Stand der Technik wurde eine copolymerisatfreie Waschmittelformulierung sowie eine Waschmittelformulierung getestet, die 6 % eines Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und
 25 Diisobuten vom K-Wert 12,6 als Kaliumsalz enthielt.

Die Primärwaschwirkung wurde unter folgenden Waschbedingungen ermittelt:

30	Schmutzenfernung, Weißgrad - % Remission	
	Waschgerät	Lauder-0-meter
	Waschtemperatur	60°C
	Wasserhärte	3 mmol Ca ²⁺ / = 16,8 °d
	Verhältnis Ca:Mg	3:2
35	Waschzeit	30 Minuten
	Waschzyklen	1
	Waschmitteldosierung	6 g Waschmittel pro Liter
	Flottenverhältnis	1:25
40	Gewebe	
		WFK 1) 20 D (Polyester/Baumwolle)
		EMPA 2) 104 (Polyester/Baumwolle)

45

Weißgradmessung im Elrepho in % Remission

Weißgrad der ungewaschenen Gewebe:

50

WFK 20 D	40,5
EMPA 104	13

55

1) WFK = Wäschereiforschung Krefeld

2) EMPA = Eidgenössisches Materialprüfamt, St. Gallen, Schweiz

EP 0 367 049 B1

Die Sekundärwaschwirkung, die ein Maß für die Vergrauung des Gewebes ist, wurde folgendermaßen bestimmt:

5	Waschgerät	Launder-O-meter
	Waschtemperatur	60°C
	Wasserhärte	3 mmol Ca ²⁺ / = 18, °d
	Verhältnis Ca:Mg	3:2
	Waschzeit	30 Minuten
10	Waschzyklen	1
	Waschmitteldosierung	6 g Waschmittel pro Liter
	Flottenverhältnis	1:14
15	Gewebe	Baumwolle/Polyester-Gewebe Polyester-Gewebe WFK-Schmutzgewebe (wird nach jeder Wäsche erneuert)

20 Weißgradmessung im Elrepho in % Remission

25 Weißgrad der ungewaschenen Gewebe:

Baumwolle/Polyester	72
Polyester	74

30 Die Stabilität der jeweils hergestellten Flüssigwaschmittelformulierungen sowie die mit diesen Formulierungen erzielbare Primärwaschwirkung und Sekundärwaschwirkung sind in Tabelle 2 angegeben.

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle 2 Stabilität, Primär- und Sekundärwaschwirkung der Waschmittelformulierungen

Beispiel Nr.	Copolymer	Stabilität bei Raumtemperatur (23°C) nach 1 Tag	4 Wochen	Primärwaschwirkung -		Sekundärwaschwirkung -	
				% Remission WFK 20 D- Gewebe	EMPA 104- Gewebe	% Remission Baumwolle/ Polyester	
1	1	+	+	56,0	25,0	68,5	45,0
2	2	+	+	54,5	25,6	67,5	45,5
3	3	+	+	56,5	26,0	65,0	46,0
4	4	+	+	56,5	26,5	68,5	45,0
5	5	+	+	56,0	27,5	70,0	45,5
6	6	+	+	54,0	24,5	62,0	44,0
7	7	+	+	57,0	27,0	71,0	50,0
8	8	+	+	56,5	26,5	69,5	47,0
9	9	+	+	55,8	25,5	69,0	46,0
10	10	+	+	54,5	24,7	63,0	44,5
11	11	+	+	55,0	25,0	60,0	45,0
12	12	+	+	57,0	25,4	67,0	44,5
13	13	+	+	57,0	26,5	66,0	45,0
14	14	+	+	53,5	24,5	63,0	44,0
Vergl. Beisp. Nr. 1	ohne	+	+	46,0	23,0	55,0	43,0
Vergl. Beisp. Nr. 2	Copo aus MSA/DIB	-	-	52,0	23,5	60,0	43,5

+ = stabil

- = instabil

Vergl.-Beispiel 2 ist Copolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und Diisobuten vom K-Wert 12,6 als Kaliumsalz

Wie aus Tabelle 2 eindeutig hervorgeht, erhält man bei Verwendung der gemäß Erfindung einzusetzen-
den partiell veresterten Copolymerisate Flüssigwaschmittel, die lagerstabil sind und die gegenüber einem
55 hydrolisierten, nichtveresterten Copolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und Diisobuten eine verbesserte
Primärwaschwirkung und Sekundärwaschwirkung aufweisen.

Patentansprüche

1. Verwendung von partiell veresterten Copolymerisaten, die erhältlich sind durch Copolymerisieren von
 - (a) mindestens einem C₄- bis C₂₈-Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C₄- bis C₂₈-Olefin mit bis zu 20 Mol% C₁- bis C₂₈-Alkylvinylethern und
 - (b) ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 8 C-Atomen
 im Molverhältnis 1:1 zu Copolymerisaten mit K-Werten von 6 bis 100 (bestimmt nach H. Fikentscher in Tetrahydrofuran bei 25 °C und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.%) und anschließende partielle Veresterung der Copolymerisate mit Umsetzungsprodukten von
 - (A) C₁- bis C₃₀-Alkoholen, C₈- bis C₂₂-Fettsäuren, C₁- bis C₁₂-Alkylphenolen, sekundären C₂- bis C₃₀-Aminen oder deren Mischungen mit
 - (B) mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran
 im Molverhältnis (A):(B) von 1:2 bis 50 und Hydrolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate zu Carboxylgruppen, wobei die partielle Veresterung der Copolymerisate so weit geführt wird, daß mehr als 5 bis 50 % der Carboxylgruppen der Copolymerisate verestert sind, oder von Salzen dieser partiell veresterten Copolymerisate, als Zusatz zu Flüssigwaschmitteln in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.%.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der partiell veresterten Copolymerisate zunächst
 - (a) verzweigte C₆- bis C₁₈-Olefine oder deren Gemische und
 - (b) Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid copolymerisiert werden und anschließend die so hergestellten Copolymerisate mit Umsetzungsprodukten von
 - (A) C₁- bis C₃₀-Alkoholen, C₈- bis C₁₈-Fettsäuren, C₁- bis C₁₂-Alkylphenolen oder sekundären C₂- bis C₃₀-Aminen mit
 - (B) Ethylenoxid und/oder Propylenoxid
 im Molverhältnis (A):(B) von 1:2 bis 50 partiell verestert werden, wobei die partielle Veresterung der Copolymerisate so weit geführt wird, daß 9 bis 30 % der Carboxylgruppen der Copolymerisate verestert sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der partiell veresterten Copolymerisate als Komponente
 - (a) Mischungen aus 2,4,4'-Trimethylpenten-1 und 2,4,4'-Trimethylpenten-2 und als Komponente
 - (b) Maleinsäureanhydrid
 eingesetzt werden.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der partiell veresterten Copolymerisate die partielle Veresterung mit Umsetzungsprodukten von
 - (A) C₁- bis C₃₀-Alkoholen oder sekundären C₂- bis C₃₀-Aminen mit
 - (B) Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid
 vorgenommen wird.
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die partiell veresterten Copolymerisate erhältlich sind durch Copolymerisieren von
 - (a) mindestens einem C₄- bis C₂₈-Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C₄- bis C₂₈-Olefin mit bis zu 20 Mol% C₁- bis C₂₈-Alkylvinylethern und
 - (b) den Reaktionsprodukten aus (b1) ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 8 C-Atomen und (b2) den Umsetzungsprodukten aus
 - (A) C₁- bis C₃₀-Alkoholen, C₈- bis C₂₂-Fettsäuren, C₁- bis C₁₂-Alkylphenolen oder sekundären C₂- bis C₃₀-Aminen mit
 - (B) mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran
 im Molverhältnis (A):(B) von 1:2 bis 50, so daß mehr als 5 bis 50 % der Anhydridgruppen verestert sind, im Molverhältnis (a):(b) von 1:1 zu Copolymerisaten mit K-Werten von 6 bis 100 und Hydrolyse der nicht umgesetzten Anhydridgruppen der Copolymerisate zu Carboxylgruppen oder deren Salze.
6. Flüssige, alkalische Waschmittelformulierungen, die als wesentliche Bestandteile
 - (1) mindestens ein anionisches Tensid, ein nichtionisches Tensid oder deren Mischungen,

- (2) partiell veresterte Copolymerisate und
(3) Wasser

enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (2) partiell veresterte Copolymerisate in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.% enthalten, und daß diese Copolymerisate herstellbar sind durch

Copolymerisieren von

(a) mindestens einem C₄- bis C₂₈-Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C₄- bis C₂₈-Olefin mit bis zu 20 Mol% C₁- bis C₄-Alkylvinylethern und

(b) ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 8 C-Atomen

im Molverhältnis 1:1 zu Copolymerisaten mit K-Werten von 6 bis 100 (bestimmt nach H. Fikentscher in Tetrahydrofuran bei 25 °C und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.%) und anschließende partielle Veresterung der Copolymerisate mit Umsetzungsprodukten von

(A) C₁- bis C₃₀-Alkoholen, C₈- bis C₂₂-Fettsäuren, C₁- bis C₁₂-Alkylphenolen, sekundären C₂- bis C₃₀-Aminen oder deren Mischungen mit

(B) mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran

im Molverhältnis (A):(B) von 1:2 bis 50 und Hydrolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate zu Carboxylgruppen, wobei die partielle Veresterung der Copolymerisate so weit geführt wird, daß mehr als 5 bis 50 % der Carboxylgruppen der Copolymerisate verestert sind.

Claims

1. The use of a partially esterified copolymer obtainable by copolymerizing

(a) one or more C₄-C₂₈-olefins or a mixture of one or more C₄-C₂₈-olefins with up to 20 mol% of a C₁-C₂₈-alkyl vinyl ether and

(b) an ethylenically unsaturated dicarboxylic anhydride of from 4 to 8 carbon atoms

in a molar ratio of 1:1 to give a copolymer having a K value of from 6 to 100 (determined by the method of H. Fikentscher in tetrahydrofuran at 25 °C and a polymer concentration of 1% by weight) and subsequent partial esterification of the copolymer with a reaction product of

(A) a C₁-C₃₀-alcohol, a C₈-C₂₂-fatty acid, a C₁-C₁₂-alkylphenol, a secondary C₂-C₃₀-amine or a mixture thereof with

(B) one or more C₂-C₄-alkylene oxides or tetrahydrofuran

in a molar ratio of (A):(B) of from 1:2 to 1:50 and hydrolysis of the anhydride groups of the copolymer to carboxyl groups, the partial esterification of the copolymer being carried on until more than 5-50% of the carboxyl groups of the copolymer have been esterified, or a salt thereof, as a liquid detergent additament in an amount of from 0.1 to 20% by weight.

2. A use as claimed in claim 1, wherefor the partially esterified copolymer is prepared by first copolymerizing

(a) a branched C₆-C₁₈-olefin or a mixture of branched C₆-C₁₈-olefins and

(b) maleic anhydride or itaconic anhydride and partially esterifying the resulting copolymer with the reaction product of

(A) a C₁-C₃₀-alcohol, a C₈-C₁₈-fatty acid, a C₁-C₁₂-alkylphenol or a secondary C₂-C₃₀-amine with

(B) ethylene oxide and/or propylene oxide

in a molar ratio of (A):(B) of from 1:2 to 1:50, the partial esterification of the copolymer being carried on until 9-30% of the carboxyl groups of the copolymer have been esterified.

3. A use as claimed in claim 1 or 2, wherefor the partially esterified copolymer is prepared using as component

(a) a mixture of 2,4,4'-trimethyl-1-pentene and 2,4,4'-trimethyl-2-pentene and as component

(b) maleic anhydride.

4. A use as claimed in any of claims 1 to 3, wherefor the partially esterified copolymer is prepared by partial esterification with the reaction product of

(A) a C₁-C₃₀-alcohol or a secondary C₂-C₃₀-amine with

(B) ethylene oxide or ethylene oxide and propylene oxide.

5. A use as claimed in claim 1, wherefor the partially esterified copolymer is obtainable by copolymerizing

(a) one or more C₄-C₂₈-olefins or a mixture of one or more C₄-C₂₈-olefins with up to 20 mol% of a C₁-C₂₈-alkyl vinyl ether and

(b) the reaction product of (b1) an ethylenically unsaturated dicarboxylic anhydride of 4 to 8 carbon atoms and (b2) a reaction product of

(A) a C₁-C₃₀-alcohol, a C₈-C₂₂-fatty acid, a C₁-C₁₂-alkylphenol or a secondary C₂-C₃₀-amine with
(B) one or more C₂-C₄-alkylene oxides or tetrahydrofuran

in a molar ratio of (A):(B) of from 1:2 to 1:50 so that more than 5 to 50% of the anhydride groups are esterified,
in a molar ratio of (a):(b) of 1:1 to give a copolymer having a K value of from 6 to 100 and hydrolysis of the unconverted anhydride groups of the copolymer to carboxyl groups or a salt thereof.

6. Liquid, alkaline detergent formulations, containing as essential constituents

(1) one or more anionic surfactants, one or more nonionic surfactants or a mixture thereof,
(2) a partially esterified copolymer and
(3) water.

wherein the copolymer (2) is present in an amount of 0.1 - 20% by weight and can be prepared by copolymerizing

(a) one or more C₄-C₂₈-olefins or a mixture of one or more C₄-C₂₈-olefins with up to 20 mol% of a C₁-C₄-alkyl vinyl ether and

(b) an ethylenically unsaturated dicarboxylic anhydride of from 4 to 8 carbon atoms
in a molar ratio of 1:1 to give a copolymer having a K value of from 6 to 100 (determined by the method of H. Fikentscher in tetrahydrofuran at 25 °C and a polymer concentration of 1% by weight) and subsequent partial esterification of the copolymer with a reaction product of

(A) a C₁-C₃₀-alcohol, a C₈-C₂₂-fatty acid, a C₁-C₁₂-alkylphenol, a secondary C₂-C₃₀-amine or a mixture thereof with

(B) one or more C₂-C₄-alkylene oxides or tetrahydrofuran

in a molar ratio of (A):(B) of from 1:2 to 1:50 and hydrolysis of the anhydride groups of the copolymer to carboxyl groups, the partial esterification of the copolymer being carried on until more than 5-50% of the carboxyl groups of the copolymer have been esterified.

Revendications

30

1. Utilisation de copolymères partiellement estérifiés, que l'on peut obtenir par la copolymérisation

(a) d'au moins une oléfine en C₄ à C₂₈, ou de mélanges d'au moins une oléfine en C₄ à C₂₈ avec jusqu'à 20% molaires d'éthers alkylvinyliques en C₁ à C₂₈ et

(b) d'anhydrides d'acides dicarboxyliques éthyléniquement insaturés, qui comportent de 4 à 8 atomes de carbone,

dans le rapport molaire de 1:1 en copolymères de valeurs K de 6 à 100 (déterminées selon H. Fikentscher dans du tétrahydrofurane à 25 °C et à une concentration en polymère de 1% en poids) et estérification partielle subséquente des copolymères avec des produits de réaction

(A) d'alcools en C₁ à C₃₀, d'acides gras en C₈ à C₂₂, d'alkylphénols en C₁ à C₁₂, d'amines secondaires en C₂ à C₃₀, ou de leurs mélanges, avec

(B) au moins un oxyde d'alkylène en C₂ à C₄ ou le tétrahydrofurane

dans le rapport molaire (A):(B) de 1:2 à 50 et l'hydrolyse des radicaux anhydride des copolymères en radicaux carboxyle, où on pousse l'estérification partielle des copolymères jusqu'à ce que plus de 5 à 50% des radicaux carboxyle des copolymères soient estérifiés, ou de sels de ses copolymères partiellement estérifiés,

à titre d'additif de détergents liquides, en une proportion de 0,1 à 20% en poids.

2. Utilisation suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, en vue de la préparation des copolymères partiellement estérifiés, on copolymérise d'abord

(a) des oléfines en C₆ à C₁₈ ramifiées, ou leurs mélanges et

(b) l'anhydride maléique ou l'anhydride itaconique et on estérifie ensuite partiellement les copolymères ainsi préparés avec des produits de réaction de

(A) des alcools en C₁ à C₃₀, des acides gras en C₈ à C₁₈, des alkylphénols en C₁ à C₁₂, ou des amines en C₂ à C₃₀ secondaires, avec

(B) l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène,

dans le rapport molaire (A):(B) de 1:2 à 50, où on pousse l'estérification partielle des copolymères jusqu'à ce que 9 à 30% des radicaux carboxyle des copolymères soient estérifiés.

3. Utilisation suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que, pour la préparation des copolymères partiellement estérifiés, on utilise, à titre de composants,
- (a) des mélanges de 2,4,4'-triméthylpentène-1 et de 2,4,4'-triméthylpentène-2 et, à titre de composant
- 5 (b) l'anhydride maléique.
4. Utilisation suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée, en ce que, pour la préparation des copolymères partiellement estérifiés, on entreprend l'estérification partielle avec des produits de réaction
- 10 (A) d'alcools en C₁ à C₃₀ ou d'amines en C₂ à C₃₀ secondaires avec
- (B) l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène.
5. Utilisation suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les copolymères partiellement estérifiés peuvent s'obtenir par la copolymérisation
- 15 (a) d'au moins une oléfine en C₄ à C₂₈, ou de mélanges d'au moins une oléfine en C₄ à C₂₈ avec jusqu'à 20% molaires d'éthers alkylvinyliques en C₁ à C₂₈ et
- (b) des produits de réaction de (b1) des anhydrides d'acides dicarboxyliques éthyléniquement insaturés et qui comportent de 4 à 8 atomes de carbone et (b2) des produits de réaction
- (A) d'alcools en C₁ à C₃₀, d'acides gras en C₈ à C₂₂, d'alkylphénols en C₁ à C₁₂, ou d'amines
- 20 en C₂ à C₃₀ secondaires avec
- (B) au moins un oxyde d'alkylène en C₂ à C₄ ou le tétrahydrofuranne
- dans le rapport molaire (A):(B) de 1:2 à 50, en une manière telle que plus de 5 à 50% des radicaux anhydride soient estérifiés, dans le rapport molaire (a):(b) de 1:1, en copolymères à valeurs K de 6 à 100 et l'hydrolyse des radicaux anhydride non convertis des copolymères en radicaux carboxyle ou leurs sels.
- 25 6. Compositions détergentes, liquides, alcalines, qui contiennent, à titre de constituants essentiels,
- (1) au moins un tensioactif ou surfactif anionique, un tensioactif ou surfactif non ionique, ou leurs mélanges,
- 30 (2) des copolymères partiellement estérifiés et
- (3) de l'eau,
- caractérisées en ce qu'elles contiennent à titre de constituant (2) des copolymères partiellement estérifiés, en une proportion de 0,1 à 20% en poids, et en ce que ces copolymères peuvent se préparer par la copolymérisation
- 35 (a) d'au moins une oléfine en C₄ à C₂₈, ou de mélanges d'au moins une oléfine en C₄ à C₂₈ avec jusqu'à 20% molaires d'éthers alkylvinyliques en C₁ à C₂₈ et
- (b) d'anhydrides d'acides dicarboxyliques éthyléniquement insaturés, qui comportent de 4 à 8 atomes de carbone,
- dans le rapport molaire de 1:1 en copolymères de valeurs K de 6 à 100 (déterminées selon H. Fikentscher dans du tétrahydrofuranne à 25 °C et à une concentration en polymère de 1% en poids) et
- 40 estérification partielle subséquente des copolymères avec des produits de réaction
- (A) d'alcools en C₁ à C₃₀, d'acides gras en C₈ à C₂₂, d'alkylphénols en C₁ à C₁₂, d'amines secondaires en C₂ à C₃₀, ou de leurs mélanges, avec
- (B) au moins un oxyde d'alkylène en C₂ à C₄ ou le tétrahydrofuranne
- 45 dans le rapport molaire (A):(B) de 1:2 à 50 et l'hydrolyse des radicaux anhydride des copolymères en radicaux carboxyle, où on pousse l'estérification partielle des copolymères jusqu'à ce que plus de 5 à 50% des radicaux carboxyle des copolymères soient estérifiés.

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)